PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 21. 24. Februar 1900. 1. Jahrgang.

INHALT.

Originalmitteilungen:
W. F. Magie, Über die specifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind. S. 233.
J. S. Stevens und H. G. Dorsey, Die Wirkung einer Magnetisierung auf die Elasticität von Stäben. S. 234.
K. E. Guthe, Eine Neubestimmung elektrischer Einheiten mittels eines absoluten Elektrodynamometers. S. 235.
R. v. Lieben, Zur Frage nach dem Gewichte der Elektrons. S. 237.

Vorträge und Reden:
E. Wedekind, Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie. (Schluss.) S. 238.

Referate:
Neue optische Instrumente der Firma Carl Zeiss. S. 243.

Personalien. S. 244.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Über die specifische Wärme von Lösungen, die keine Elektrolyte sind.[1]

Von William Francis Magie.

Wir wollen eine Lösung betrachten, welche in einem Gefässe von veränderlichem Volumen mit einer halbdurchlässigen Wand enthalten ist. Wir können in folgender Weise einen Kreisprozess mit derselben durchlaufen denken:

1. Man drückt die Lösung zusammen und treibt eine bestimmte Menge des gelösten Körpers durch die halbdurchlässige Wand und hält dabei die Temperatur konstant, indem man die durch das Zusammenpressen hervorgebrachte Wärme entfernt; 2. man verringert die Temperatur der Lösung und des ausgetriebenen gelösten Körpers um einen sehr kleinen Betrag; 3. man lässt den gelösten Körper durch die halbdurchlässige Wand wieder in die Lösung eindringen und hält dabei die Temperatur konstant, indem man die nötige Wärme zuführt; 4. man steigert die Temperatur der Lösung wieder auf ihren Anfangswert.

Dieser Kreisprozess, obgleich kein einfacher Carnot'scher, ist doch vollständig reversibel. Wir bilden daher die Gleichung der Energie und Entropie für ihn unter der Bedingung, dass die Temperaturveränderung gering ist. Indem wir aus diesen Gleichungen die Teile, welche die specifische Wärme enthalten, eliminieren, erhalten wir eine allgemeine Beziehung zwischen der latenten Ausdehnungswärme[2] und dem osmotischen Druck.

In dem besonderen Fall, welchen Nicht-Elektrolyte darbieten, bei denen der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional ist, ist, wie bei Gasen, die latente Ausdehnungswärme dem osmotischen Drucke gleich. Ferner zeigt es sich, dass, wenn diese Bedingungen erfüllt sind, die specifische Wärme s' der Lösung von der specifischen Wärme des Lösungsmittels und der gelösten Substanz abhängt nach der Formel

$$(M+m)\,s' = s\,M + \sigma\,m,$$

wo M und m die Massen, s und σ die specifischen Wärmen des Lösungsmittels und der gelösten Substanz sind. Wenn m das Grammmolekül des gelösten Körpers ist, so ist das Produkt $\sigma\,m$ die scheinbare Molekularwärme der gelösten Substanz in der Lösung. Nach dem oben abgeleiteten Satze müsste dieselbe für alle Konzentrationen, für welche das einfache Gesetz des osmotischen Druckes gilt, konstant sein.

Um diese Schlussfolgerung zu prüfen, wurden die specifischen Wärmen von mehreren Nicht-Elektrolyten in Lösungen von verschiedenen Konzentrationen bestimmt. Die angewandte Methode war eine Abänderung der Pfaundler'schen, welche in diesem Fall besondere Vorteile bietet. In fast allen Fällen war die scheinbare molekulare Wärme des gelösten Körpers konstant. Als Beispiel für die erhaltenen Resultate mögen die für eine Lösung von Rohrzucker in Wasser erhaltenen Zahlen mitgeteilt werden:

N	s' beobachtet	s' berechnet	Molekularwärme
50	0.8479	0.8475	153 · 1
100	0.9115	0.9116	152 · 5
150	0.9375	0.9377	152 · 0
250	0.9609	0.9609	152 · 7

Die Zahlen in der ersten Reihe bezeichnen die Anzahl von Grammmolekülen des Lösungsmittels, welche ein Grammmolekül des gelösten Körpers enthält. Die specifischen Wärmen in der dritten Reihe wurden nach der durch Einsetzen des Mittelwertes 152.6 der molekularen Wärme bestimmten Formel berechnet.

Ähnliche Konstanz der Molekularwärme wurde bei den in der folgenden Tabelle dargestellten Fällen beobachtet.

1) Ausführlich in Phys. Rev. 9, 1899.

2) Wenn mit $\mu_0\,dv$ die Wärme bezeichnet wird, die man wegnehmen muss, um während einer Volumverminderung um dv die Temperatur konstant zu halten, so kann μ_0 die latente Ausdehnungswärme genannt werden.

Gelöster Körper	Lösungsmittel	mittlere molekulare Wärme
Rohrzucker	Wasser	152.6
Dextrose	„	78.8
Glycerin	„	54.1
Mannit [1])	„	112
Harnstoff	„	21
Acetamid	„	34.5
Wasser [2])	Anilin	34.9
Harnstoff	Äthylalkohol	28.1

Lösungen, in denen die Molekularwärmen nicht konstant waren, sind die von Äthylalkohol in Wasser, Glycerin in Anilin und Glycerin in Äthylalkohol.

Das Resultat für Wasser in Anilin, wonach die specifische Wärme des Wassers fast oder genau gleich 2 ist, sowie für Harnstoff in Wasser und Alkohol ist bemerkenswert, indem es zeigt, dass die specifische Wärme des gelösten Körpers nicht unabhängig von dem Lösungsmittel ist.

Physikalisches Laboratorium
der Princeton University, Vereinigte Staaten.

1) Fortgesetzte Untersuchungen haben gezeigt, dass der Wert für Mannit 108 ist.

2) Der Wert für Wasser ist wahrscheinlicher 36.

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Th. Simon.)

(Eingegangen 6. Febr. 1900.)

Die Wirkung einer Magnetisierung auf die Elasticität von Stäben.[1])

Von J. S. Stevens und H. G. Dorsey.

Die Wirkung einer Magnetisierung auf die Elasticität von Stäben ist im Physikalischen Institute der Cornell-Universität untersucht worden. Die dort ausgeführten Messungen waren ausschliesslich qualitativer Art und hatten zu dem Resultate geführt, dass, wenn überhaupt eine durch Magnetisierung hervorgerufene Wirkung vorhanden ist, diese zu klein war, um mit Bestimmtheit durch jenen Versuch festgestellt werden zu können.

Der hier beschriebene Versuch ist einer aus der Reihe, welche im Physikalischen Laboratorium der Universität Maine ausgeführt wurden, und welche als allgemeinen Zweck das Studium der Wirkungen einer Magnetisierung auf die verschiedenen Arten der Elasticität hatten. Im vorliegenden Falle wurde die Elasticität der Biegung ins Auge gefasst. Eine Reihe sorgfältig präparierter Stäbe, deren Dimensionen $60 \times 1 \times 0{,}6$ cm waren, wurden der Reihe nach in der bei der Bestimmung des Elasticitätsmodulus üblichen Weise auf justierbare Stahlschneiden aufgelegt, in Punkten, die 3,2 cm von ihren Enden entfernt waren.

1) Ausführlich in Phys. Rev. 9, S. 116, 1899.

Die die Biegung verursachende Last war an einem in der Mitte des Stabes befestigten Haken aufgehängt; einer der Spiegel eines Michelsonschen Interferometers war an der oberen Fläche des Stabes angebracht. Als Lichtquelle wurde eine Natriumflamme benutzt. Waren die Interferenzstreifen gefunden, so bewirkte eine Bewegung des Stabes in senkrechter Richtung eine entsprechende Verschiebung dieser Streifen. Der Stab war zunächst von einem Luftzwischenraum, dann einer Kammer umgeben, die von einem Wasserstrom durchflossen wurde, an der Aussenseite schliesslich waren zwei Drahtspulen angebracht, deren jede einen Widerstand von 54,4 Ohm hatte.

Eine grosse Fehlerquelle, die vermieden werden musste, war die Wirkung der Wärme auf den Elasticitätsmodul. Aus folgenden Gründen scheint uns hervorzugehen, dass diese Fehlerquelle bei unseren Versuchen ausgeschaltet war: 1) Ein Wasserstrom wurde durch die Kammer zwischen den Drahtspulen und dem Stab hindurch geschickt; 2) ein Thermometer, welches noch hundertstel Grade zu schätzen gestattete, fand in dem Luftraum inmitten der Drahtrollen Platz und zeigte während der Versuche keine Änderung; 3) ein Kupferstab von den Dimensionen der Versuchsstäbe zeigte keine Bewegung der Interferenzstreifen, wenn der Strom geschlossen war; 4) die Streifen kehrten sofort in ihre Anfangslage zurück, wenn der Strom unterbrochen wurde.

Die Schwierigkeiten, welche auftraten, bestanden hauptsächlich darin, schnell deutlich ausgebildete Interferenzstreifen zu finden, dann Bewegungen des Stabes, veranlasst durch äussere Erschütterungen, zu beseitigen; und endlich einen bestimmten Streifen festzuhalten, wenn homogenes Licht verwandt wurde.

Folgendes sind die Daten des Versuchs:

Länge der magnetisierenden Spirale	53,0 cm
Zahl der Drahtlagen	9,6 „
Zahl der Drahtwindungen	7026.
Minimum des Stromes	c. 12 Amp.
Maximum „ „	c. 82 „
Zahl der Wickelungen pro cm	132.

Bei dem Stahlstabe mit der Belastung von 1 kg wurde der Strom von 0,46—0,75 Ampères variiert; die magnetisierende Kraft von 77,5 bis 124,5 c. g. s. Einheiten; und die entsprechende Verschiebung in Wellenlängen war 0,06—0,63. Für denselben Stab mit $^1/_2$ kg Belastung und mit Strom und magnetisierender Kraft von ungefähr derselben Ordnung änderten sich die Verschiebungen zwischen 0,06 und 0,50 Wellenlängen. Bei einem schmiedeeisernen Stabe mit einer Belastung von 1 kg und einer magnetisieren-

den Kraft von 19,9—89,7 lagen die Verschiebungen zwischen 0,08—0,48; mit einer Belastung von $\frac{1}{2}$ kg und einer etwas grösseren magnetisierenden Kraft zwischen 0,20—0,88 Wellenlängen.

Diese Messungen konnten nicht als besonders genau gelten, aber es lassen sich doch folgende Schlüsse daraus ziehen:

a) Der Elasticitätsmodul von Schmiedeeisen und Stahl wächst mit der Magnetisierung.

b) Bei Stahlstäben wurden bei den Belastungen mit 1 und $\frac{1}{2}$ kg kleine Unterschiede beobachtet; bei Schmiedeeisen gab die kleinere Belastung die grössere Verschiebung, wenn gleiche magnetisierende Kräfte verwendet wurden.

University of Maine.

(Aus dem Englischen übersetzt von H. Agricola.)

(Eingegangen 6. Febr. 1900.)

Eine Neubestimmung elektrischer Einheiten mittels eines absoluten Elektrodynamometers.[1]

Von Karl E. Guthe.

In den beiden vorliegenden Arbeiten hatten wir uns die Aufgabe gestellt, das elektrochemische Silberäquivalent und die elektromotorische Kraft des Clarkelementes mittels einer Methode zu bestimmen, die noch nicht für absolute Messungen angewandt war. Während in früheren Arbeiten der Wert der Schwerkraft oder der Horizontalintensität des Erdmagnetismus in Rechnung gezogen werden musste, verglichen wir das Torsionsmoment, welches durch die Einwirkung der beiden Rollen eines von einem Strome durchflossenen Elektrodynamometers hervorgerufen wurde, mit dem Moment des Aufhängedrahtes, wenn letzterer um 360° tordiert wurde. Die Messung der Torsion wurde in einfachster Weise mittels Fernrohr und Skala und eines am Torsionskopfe angebrachten Spiegels ausgeführt, wodurch es leicht möglich war, eine ganze Umdrehung mit grosser Genauigkeit zu bestimmen. Der störend auftretende Einfluss der elastischen Nachwirkung wurde durch folgende einfache Manipulation grösstenteils beseitigt. Es zeigte sich nämlich, dass die an und für sich äusserst geringe Nachwirkung des „Phosphorbroncedrahtes" nur langsam verschwand. Daher wurde der Draht erst eine Zeit lang tordiert, dann in rascher Aufeinanderfolge der Nullpunkt der beweglichen Rolle, die Stromstärke und dann wieder der Nullpunkt bestimmt.

1) Patterson and Guthe, A redetermination of the electrochemical equivalent of silver, Physical Review 7, S. 257, 1898. — F. Carhart and Guthe, An absolute determination of the E. M. F. of the Clark Cell, Physical Review 9, S. 288, 1899, mit Zus. des Verf.

Die Zeit für eine Beobachtungsreihe nahm nur wenige Minuten in Anspruch und kaum nennenswerte Variationen des Nullpunktes traten auf. Der Torsionskoefficient des Drahtes war durch genaue Bestimmung der Schwingungszeit ermittelt worden, wenn an seinem unteren Ende ein Messingcylinder (Z) von bekanntem Gewicht und Dimensionen befestigt war.

In beiden Elektrodynamometerrollen verhielt sich die Länge zum Halbmesser wie $\sqrt{3}$ zu 1, wodurch der Durchschnittswert des Feldes innerhalb der beweglichen Spule auf den in der Mitte der festen Spule vorhandenen reduziert wurde.[1]) Die feste Spule bestand aus einer einfachen Lage von 576 Windungen mit einem Durchmesser von 48,118 cm, während ein flaches Kupferband von 45 Windungen und 10,0187 cm Durchmesser die bewegliche Spule bildete.

Bezeichnen wir mit D und L den Durchmesser und die Länge der festen Rolle, mit N und n die Windungszahl der beiden Rollen, mit d und r den Durchmesser und den Radius der beweglichen Rolle, so ist die Feldstärke in der Mitte der festen Spule, wenn das Instrument vom Strome I durchflossen wird,

$$H = \frac{4\pi N}{\sqrt{D^2 + L^2}} I; \tag{1}$$

und das Torsionsmoment

$$w' = \frac{\pi^2 N n d^2}{\sqrt{D^2 + L^2}}, \tag{2}$$

gegen welches das Torsionsmoment des um 2π tordierten Drahtes wirkt,

$$2\pi w = \frac{8\pi^3 K}{T^2}, \tag{3}$$

wo T die Schwingungsdauer des Systems (Z), K dessen Trägheitsmoment bedeutet. Somit wird

$$I = \frac{1}{T\pi}\sqrt{\frac{2\pi K \sqrt{D^2 + L^2}}{N n}}, \tag{4}$$

welches für unser Instrument einen Wert von nahezu einem Ampère ergab.

Es wurde nun dieser Strom durch einen Manganinwiderstand gesandt, und die Potentialdifferenz an den Enden dieses Widerstandes relativ mittels einer modificierten Potentiometermethode bestimmt. Dann wurde der Silber abscheidende Strom durch denselben Manganinwiderstand gesandt und so eine Vergleichung mit dem ersten Strom möglich gemacht.

Umstehende Figur zeigt die Anordnung. P und P' sind zwei Widerstandskästen, deren Summe konstant erhalten wurde (10000 Ω) und durch welche der Strom von den Sekundärelementen BBB floss. Die Potentialdifferenz an den Enden von P wurde gegen die E. M. K.

1) Gray, Phil. Mag. 33, S. 62.

zweier Carhart-Clarkelemente (*cc*) abgeglichen, (E); dazu waren in P R_1 Ohm erforderlich, und für die Potentialdifferenz an den Enden des vom Strome I durchflossenen Widerstandes (R_m) R_2 Ohm. Dies wurde für den Silber abscheidenden Strom (I') wiederholt. Die Widerstände in P mögen in diesem Falle mit R'_1 und R'_2 bezeichnet werden. Dann ergeben sich die Gleichungen

$$I = \frac{R_2}{R_1} \frac{E}{R_m} \tag{5}$$

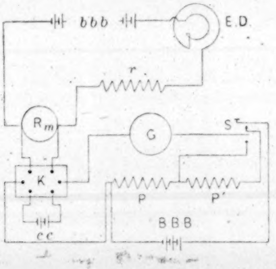
und

$$I' = \frac{R_2'}{R_1'} \frac{E}{R_m} \tag{6}$$

und wenn q die Masse des in der Zeit t abgeschiedenen Silbers beträgt, und z das elektrochemische Silberäquivalent,

$$z = \frac{q}{It} \frac{R_1' R_2}{R_1 R_2'}. \tag{7}$$

Die Kenntnis der absoluten Werte für die E. M. K. der Normalelemente und des Manganinwiderstandes war also in diesem Falle nicht erforderlich.



In der zweiten Arbeit wurde die E. M. K. von zwei Clarkelementen direkt mit der durch einen Strom I hervorgerufenen Potentialdifferenz verglichen. Hier wurde Gleichung (5) allein angewandt, doch musste der Widerstand R_m genau bekannt sein.

1. Elektrochemisches Silberäquivalent.

Die Silbervoltameter bestanden aus grossen Platinschalen als Kathoden und chemisch reinen Silberscheiben als Anoden in einer 15 prozentigen Lösung von $AgNO_3$. Die letztere war mit Ag_2O behandelt, um konstante Werte erhalten zu können. Dadurch fällt der Silberniederschlag grösser aus als bei der gebräuchlichen Behandlung. Im übrigen folgten wir den bekannten Vorschriften für die Benutzung des Silbervoltameters. Unser Resultat für das elektrochemische Äquivalent des Silbers ist

$$z = 0{,}0011192 \text{ gm per Coulomb.}$$

Eine Vergleichung unseres Wertes mit früheren ist kürzlich durch eine genaue Untersuchung von Th. W. Richards[1]) möglich gemacht. Er reduziert die Bestimmungen verschiedener Beobachter auf einander, indem er für alle dieselbe Behandlungsweise des Voltameters voraussetzt, nämlich die, die er für die geeignetste hält, und berechnet folgende Werte:

Lord Rayleigh und Mrs. Lidgwick

$$\frac{0{,}0011179}{1.00082} = 0{,}0011170 \text{ gm},$$

Fr. und W. Kohlrausch

$$\frac{0{,}0011183}{1.00082} = 0{,}0011174 \text{ gm},$$

K. Kahle (frische Lösung)

$$\frac{0{,}0011182}{1.00082} = 0{,}0011173 \text{ gm},$$

Patterson und Guthe

$$\frac{0{,}0011192}{1.00203} = 0{,}0011174 \text{ gm}.$$

2. Elektromotorische Kraft des Clarkelementes.

Die beiden benutzten Clarkelemente waren von Professor Carhart nach den gesetzlichen Vorschriften im Herbst 1897 und 1898 hergestellt und ihre E. M. K. zeigte einen Unterschied von weniger als 0,01 Proz. Der Manganinwiderstand war sorgfältig mit zwei von der Reichsanstalt geprüften Normalwiderständen verglichen. Das Resultat unserer Messungen ergab für die E. M. K. der Clarkelemente

$$E = 1{,}4333 \text{ Volt bei } 15^0 \text{ C.},$$

während Kahle 1.4328 gefunden hatte.

Dasjenige der beiden Elemente, welches die etwas höhere E. M. K. besass, ist inzwischen von Professor Carhart mit den Berliner Normalelementen verglichen worden, und es zeigte sich, dass ihre E. M. K. um 0,005 Proz. höher ist als der Durchschnittswert der Berliner Normalen.

Diese gute Uebereinstimmung der Versuche in Berlin und in Ann Arbor scheint es zu rechtfertigen, die E. K. M. eines Clarkelementes als 1,433 Volt für 15° C. festzusetzen.

Ann Arbor, Mich., 27. Jan. 1900.

1) Th. W. Richards, E. Collins und G. W. Heimrod, Proc. of the Am. Acad. of Arts and Sciences, vol. 35, S. 147, Dec. 1899.

(Eingegangen 9. Febr. 1900.)

Zur Frage nach dem Gewichte der Elektrons.

Von Robert v. Lieben.

Angeregt durch die Bemerkungen über das Elektron,[1]) die Herr Prof. Nernst in seiner allgemeinen Vorlesung[2]) machte, wurde ich zu der Frage geführt, ob die Masse des Elektrons nicht noch auf andere Art, als einzig durch die bisherigen Versuche an Kathodenstrahlen[3]) nachweisbar wäre. Zunächst liesse sich bei Anhäufung von Elektrons auf einem Körper, also bei Ladung z. B. einer isolierten Kugel, eine Gewichtsänderung voraussehen; diese bliebe jedoch, wie eine einfache Rechnung ergiebt, bei darstellbaren Versuchsbedingungen weit unter der Empfindlichkeit unserer Wagen, so dass eine derartige Anordnung keinerlei Resultat verspricht. Weit anders stehen die Verhältnisse bei einem Prozesse, wo Ionen im Spiele sind. Denn hier verschafft uns eine starke Dissociation ungleich grössere Elektricitätsmengen, als wir sie je durch Aufladen eines Körpers von demselben Gewichte wie der gespaltene erhalten könnten.

Demgemäss dürfen wir auch bei diesen Prozessen (nach Berücksichtigung des aus den Kathodenstrahlenversuchen gefundenen Gewichtes von 1 Mol Elektron)[4]) mit der Wage nachweisbare Gewichtsänderungen erhoffen. Herrn Prof. Nernst verdanke ich den Hinweis auf die Wägungen Landolts,[5]) die in folgendem nach dieser Richtung kurz besprochen werden sollen. Vorausgeschickt sei jedoch, dass die von Landolt untersuchten Reaktionen sämtlich komplicierterer Natur sind, so dass der Grad der Spaltung des Gemisches vor und nach der Reaktion bloss beiläufig geschätzt werden kann. Überdies haben die von ihm untersuchten Körper sehr hohes Molekulargewicht, so dass bei den geringen Mengen des Reaktionsgemisches auch die etwaigen Gewichtsänderungen relativ äusserst gering ausfallen mussten, und man daher beim vorhandenen Empfindlichkeitsgrad seiner Wagen quantitativ keine Schlüsse zu ziehen vermag. Nachstehend folgt die qualitative Betrachtung der von ihm untersuchten Reaktionen, die sämtlich in wässriger Lösung verlaufen.

1) Vgl. W. Nernst, Theoretische Chem. S. 347 u. 643, 1898.

2) Über theoretische Chem. (Molekulartheorie, Verwandtschaftslehre.)

3) J. J. Thomson, Phil. Mag. 44. S. 293, 1897; Ph. Lenard, Wied. Ann. 56. S. 255. 1895, u. Wied. Ann. 64. S. 279, 1898; W. Kaufmann, Wied. Ann 61. S. 544, 1897; W. Kaufmann u. E. Aschkinass, Wied. Ann. 62. S. 591, 1897; W. Kaufmann, Wied. Ann. 62. S. 596, 1897 u. Wied. Ann. 65. S. 431, 1898 u. Wied. Ann. 66. S. 649, 1898 u. 69. S. 95, 1899; A. Schuster, Wied. Ann. 65. S. 877, 1898; S. Simon, Wied. Ann. 69. S. 589, 1899.

4) Nach W. Kaufmann betrüge es 0,00053 H, wäre also 0,53 *mg*; vgl. Wied. Ann. 69. S. 118, 1899.

5) Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper, von H. Landolt. Zeitschr. f. phys. Ch. 12. S. 1, 1893.

(Verwendete Menge Wasser etwa 500 bis 1000 cm.[3]))

$$\text{I.}\quad \overset{++\;--}{Ag_2\,SO_4} + 2\,\overset{++\;--}{Fe\,SO_4} = 2\,Ag + \overset{+++\;---}{\overset{+++\;---}{Fe_2\,(SO_4)_3}}.$$

Die beobachtete Gewichtsabnahme des gesamten Reaktionsgemisches nach der Reaktion betrug im Mittel (aus 3 Wägungen) 0,142 mg.

Aus der Reaktionsgleichung allein ist hier keine Abnahme der Ladungen zu ersehen, da das Eisen seine Wertigkeit ändert, trotzdem muss eine solche aus der wahrscheinlichen Zurückdrängung der Gesamtdissociation erwartet werden und mit ihr, wenn die Elektrons Gewicht haben, auch eine Abnahme des Gesamtgewichtes der reagierenden Körper. (Für die möglichen Grenzen der Dissociationsschwankung des $Fe_2\,(SO_4)_3$ von 0–100% würde sich aus den zur Reaktion angewendeten Mengen und den vorhandenen Ladungen eine Schwankung der Gesamtladung von 0–2,18 Mol Elektron berechnen, welcher Grenzwert mit den folgenden Resultaten annähernd in Einklang zu bringen ist.)

$$\text{II.}\quad \overset{+\;--}{HJO_3} + 5\,\overset{++\;--}{H_2\,SO_4} + 5\,\overset{+\;-}{KJ} = 6\,J + 5\,\overset{++\;--}{KHSO_4} + 3\,H_2O.$$

Nachstehend sind die beobachteten Gewichtsabnahmen bei 3 Wägungen und verschiedenen Mengen ausgeschiedenen Jods angegeben. (Es sind dies die Mittelwerte aus ziemlich gut übereinstimmenden Angaben; nur bei der 3. Wägung erscheint die Abnahme von 0,011 mg, als weit ausser 5 analogen Beobachtungen stehend, fraglich und ist in der Tabelle vorläufig nicht mit berücksichtigt.) Die Beziehungen auf 1 Mol Jod resp. 1 Mol Elektron geben in der Tabelle jene Gewichtsabnahmen an, die man aus den beobachteten zu erwarten hätte, falls 1 Mol Jod abgeschieden resp. 1 Mol Elektron verschwinden würde. (Vorausgesetzt ist hierbei, dass das + wie das — Elektron[1]) gleiches und positives Gewicht haben. Danach, und aus der Gleichung hätte man hier zu folgern, dass bei der Ausscheidung von 1 Mol Jod stets 2 Mol Elektron verschwänden; diese Auffassung ist auch in die Tabelle eingeführt.)

Von Landolt beobachtete Gewichtsabnahme	Jeweilig abgeschied. J.	Die beobacht. Gewichtsabn. bez a. 1 M. J.	Gewichtsabn. bez a. 1 M. El.
1. Wägung: 0,081 mg	64,9 g	0,158 mg	0,079 mg
2. Wägung: 0,103 mg	80,0 g	0,163 mg	0,082 mg
3. Wägung: 0,177 mg [u. 0,011 mg] [2])	160,0 g	0,140 mg	0,070 mg
			Mittel 0,077 mg

1) Das unter 4) angegebene Gewicht ist bisher nur für die — Elektrons der Kathodenstrahlen bestimmbar.

2) [0,011 mg] ist in der Tabelle nicht berücksichtigt.

Nimmt man auf den beiden Seiten der Reaktionsgleichung annähernd gleiche Dissociation an, so würde schon aus der Gleichung Proportionalität der Gewichtsabnahme mit Zunahme des ausgeschiedenen Jods folgen (da 6⊕ und 6⊖ verschwinden, wobei 6 Jod abgeschieden werden). Diese Vermutung wird annähernd durch die obige Tabelle bestätigt.

III. $2J + \overset{++}{Na_2}\overset{--}{SO_3} + H_2O = 2\overset{+-}{HJ} + \overset{++}{Na_2}\overset{--}{SO_4}$.

Auf beiden Seiten gleichen Dissociationsgrad angenommen, müsste aus der Reaktionsgleichung und nach den angewandten Mengen Jod eine entsprechende Zunahme von etwa 1,5 Mol Elektron erfolgen. In der That ist dies die einzige Reaktion Landolts, wo er 2mal Gewichtszunahme findet, während bei allen früheren Wägungen (I. und II.) stets Abnahmen auftraten.

Seine Angaben stimmen aber bei dieser Reaktion (III.), unter völlig gleichen Versuchsbedingungen, so wenig überein, dass keine weiteren Schlüsse gerechtfertigt erscheinen.

IV. $CCl_3\,CH(OH)_2 + \overset{+}{K}O\overset{-}{H} = CCl_3H + \overset{+}{K}CH\overset{-}{O_2} + H_2O$.

Die beobachteten Gewichtsänderungen betrugen im Mittel + 0,010 mg und liegen völlig innerhalb der Grenzen der Wägungsfehler; da sie überdies einmal positiv und einmal wieder negativ ausfallen, so kann hier von einer sicher beobachteten Gewichtsänderung nicht gesprochen werden.

Wegen der äusserst geringen Dissociation des $CCl_3\,CH(OH)_2$ und der annähernd gleichen der KOH und des $KCHO_2$ ist hier weder Gewichtsab- noch Zunahme zu erwarten, was mit den Beobachtungen gut übereinstimmt.

V. $CCl_3\,CH(OH)_2 + H_2O$.

Die beobachteten Gewichtsänderungen waren im Mittel —0,003 mg und übersteigen wieder nicht die Wägungsfehler. Da hier keine merkliche Dissociation auftritt, so ist auch in diesem Falle keine Gewichtsänderung zu gewärtigen, was durch den Versuch bestätigt wird.

Überblickt man die oben besprochenen Versuchsergebnisse, so wird man finden, dass die Resultate sämtlich in einem Sinne liegen und auf ein reales Gewicht der Elektrons zu deuten scheinen. Zur einfachen Erklärung dieser Thatsachen kann man sich mit Herrn Prof. Nernst vorstellen, dass die, den chemischen Elementen analogen, Elektrons (⊕ und ⊖) beim Ionisierungs-Vorgang aus dem Äther in das Körpersystem eintreten, sich mit den Ionen verbinden und so die Gesamtmasse erhöhen.

Fasst man den Ionisierungs-Prozess derartig auf, so ergiebt sich, dass die Änderung des Gesamtgewichtes von der Menge der auf- oder abgeladenen Elektrons abhängt. Fraglich bliebe es freilich noch, ob diese Gewichtsänderung bloss den — Elektrons oder beiden (den + und — Elektrons) zugeschrieben werden muss. In der Tabelle (Wägung II.) ist, unter der Voraussetzung, dass beide gleiches und positives Gewicht haben, die Gewichtsdifferenz für 1 Mol Elektron (gleichgiltig ob + oder —) und somit nach obiger Auffassung dessen Gewicht berechnet. Dieses betrüge, falls man aus bloss 3 ziemlich übereinstimmenden Angaben unserer Tabelle zu schliessen berechtigt wäre, im Mittel 0,077 mg, wäre also kleiner als das aus den Kathodenstrahlenversuchen berechnete Gewicht von 1 Mol — Elektron (das nach W. Kaufmann bei 0,530 mg liegt).[1])

Zur eingehenden experimentellen Prüfung dieser Verhältnisse würde es sich empfehlen, stark spaltbare Salze mit geringem Molekulargewichte zu lösen oder zu elektrolysieren; z. B. $NaCl$, wo man bei fünffach normaler Lösung bei einem Gesamtgewicht von 1292,5 g schon eine Zunahme von 0,286 mg zu erwarten hätte. Etwas Sicheres wird man natürlich erst auf Grund weiterer Versuche sagen können; immerhin schien mir die auffallende Bestätigung der obigen Betrachtungen durch die Resultate Landolts einer kurzen Mitteilung wert.

1) Vgl. Fussnote 4) auf vor. Seite.

(Eingegangen 13. Febr. 1900.)

VORTRÄGE UND REDEN.

Die Grundlagen und Aussichten der Stereochemie.

Von Edgar Wedekind.

(Schluss.)

Auch diese Theorie ist durch eine grosse Zahl von Beispielen experimentell bestätigt worden: das bekannteste ist das Borneol,[1]) welches in vier stereoisomeren Formen auftritt.

Bei drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen sind in Folge neuer Verdoppelung acht Isomere zu erwarten; der mittlere Kohlenstoff trägt

1) r- und l-Borneol (α) hat $[\alpha]$ D = + und — 37°, r- und l-Borneol (β) hat $[\alpha]$ D = + und — 33° (in Alkohol).

alsdann zwei Gruppen entsprechend folgendem Schema:

$$C(R_1 \cdot R_2 \cdot R_3) \cdot C \cdot (R_7 \cdot R_8) \cdot C(R_4 \cdot R_5 \cdot R_6).$$

Hierher gehören die Zucker mit 5 Kohlenstoffatomen der Pentosegruppe und die korrespondierenden Säuren: Arabonsäure, Xylonsäure und Ribonsäure von der allgemeinen Formel

$$CH_2\,OH\,(CH \cdot OH)_3 \cdot CO\,OH.$$

Die eigentlichen Zucker mit einem Skelett von 6 Kohlenstoffatomen enthalten vier asymmetrische Atome und sind daher in 16 isomeren Formen zu erwarten, welche sich auf 8 Typen verteilen; auch diese sind zum grössten Teil dargestellt worden.

Die Zuckergruppe speciell ist von E. Fischer auf Grund stereochemischer Spekulationen soweit ausgebaut worden, dass eine wirkliche Ortsbestimmung von Stereoisomeren analog derjenigen von Strukturisomeren in der Benzolreihe möglich war.

Diese räumlichen Bestimmungen bauen sich auf die beiden Grundtypen der aktiven und inaktiven, nicht spaltbaren Weinsäure auf, indem man davon absieht, welches von den zwei enantiomorphen Symbolen der links- bezw. der rechtsdrehenden Verbindung entspricht. Auf diese Weise wurde die sterische Konfiguration der Tetrosen, Pentosen, Hexosen und der zugehörigen Alkohole und Säuren ermittelt: als Beispiel gelte die Raumformel des Traubenzuckers (Sorbit, Zuckersäure):

$$\begin{array}{cccccccccccc} & & OH & & OH & & OH & & H & & OH & \\ & & | & & | & & | & & | & & | & H \\ H_2\,C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - \; C \\ & & | & & | & & | & & | & & | & \| \\ & & H & & H & & OH & & H & & & O \end{array}$$

Somit hat sich die stereochemische Theorie auch auf den schwierigsten Gebieten der Experimentalchemie als sichere Führerin und Stütze bewährt.

Aber auch auf rein chemischem Gebiete ohne Mitwirkung optischer Phänomene hat sich die räumliche Betrachtungsweise als äusserst fruchtbar erwiesen: sie erklärt nämlich das Auftreten von Isomeren der gleichen Strukturformel bei Äthylenderivaten oder Körpern, welche eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Kohlenstoff aufweisen. Stellt man eine ungesättigte Verbindung der allgemeinen Formel

$$C \cdot (R_1 \cdot R_2) = C\,(R_3 \cdot R_4)$$

mit Hilfe der früher schon mit Erfolg verwandten Tetraëder dar, so erhält man folgende sterische Konfiguration, die sich auf der Ebene des Papiers durch nachstehendes Symbol

$$\begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_3 - C - R_4 \end{array}$$

veranschaulichen lässt.

Es ist ersichtlich, dass sich hierzu ohne weiteres ein Stereoisomeres konstruieren lässt, in welchem R_3 und R_4 ihre Plätze getauscht haben:

$$\begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_4 - C - R_3 . \end{array}$$

Zur Beobachtung dieser Stereoisomerie ist es nicht erforderlich, dass alle 4 Gruppen (R) unter sich verschieden sind, auch ein Körper von der Formel

$$\begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ R_2 - C - R_1 \end{array}$$

kann eine stereomere Konfiguration aufweisen, die aber in ihrer Atomstruktur weder Dyssymmetrie noch Enantiomorphie aufweist und daher auch kein Rotationsvermögen hervorrufen kann. Damit stehen die faktischen Beobachtungen in Einklang, zumal auch die bei optischen Isomeren beobachtete Identität der allgemeinen Eigenschaften fehlt; auch in chemischer Beziehung, was Stabilität, Bildungswärme u. s. w. betrifft, ist ein deutlicher Unterschied bemerkbar.

Besonders eingehend untersucht sind die einfachsten ungesättigten zweibasischen Säuren, die Fumar- und Maleïnsäure, deren Raumformeln entsprechend obigem Schema die folgenden sind:

$$\begin{array}{ccc} H-C-CO\,OH & \qquad & H-C-CO\,OH \\ \| & & \| \\ HO\,OC-C-H & & H-C-CO\,OH \end{array}$$

Fumarsäure   Maleïnsäure

Die richtige Verteilung der Formeln auf die beiden Säuren ist auf Grund ihres chemischen Verhaltens geschehen: Die Fumarsäure liefert kein Anhydrid, da die beiden Carboxylgruppen einander räumlich fern sind und somit einen Austritt von Wasser nicht zulassen, die Maleïnsäure anhydrisiert sich hingegen, da die in Betracht kommenden Atomgruppen einander benachbart sind, zu Maleïnsäureanhydrid:

$$\begin{array}{l} H-C-CO \\ \quad \| \qquad\quad > O. \\ H-C-CO \end{array}$$

In anderen Fällen ist die Ortsbestimmung im Raume durch Additionserscheinungen an die Doppelbindung ermöglicht worden; Addition und darauf folgende Abspaltung bewirkt häufig einen Übergang von einer Reihe in die andere: so fixiert die Maleïnsäure zwei Atome Brom unter Bildung von Dibrombernsteinsäure

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ HOOC-C-Br \\ | \\ H-C-COOH, \\ | \\ Br \end{array}$$

welche ihrerseits durch Entziehung von Bromwasserstoff Bromfumarsäure

$$\begin{array}{c} HOOC-C-Br \\ \| \\ H-C-COOH \end{array}$$ liefert.

Während die früher diskutierten optischen Stereoisomeren infolge der absoluten Identität innerhalb der Molekel nach jeder Dimension gleiche Stabilität besitzen, ist bei ungesättigten Isomeren ein Unterschied in der Beständigkeit vorauszusehen, der durch die Thatsachen bestätigt wird.

Die Hypothese, dass die vier Valenzen des Kohlenstoffs nach den Ecken eines Tetraëders gerichtet sind, hat auch für die ringförmigen Verbindungen und den Charakter der Doppelbindung wertvolle Spekulationen gezeitigt: gelegentlich seiner Studien über die Polyacetylen-

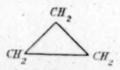


Fig. 4.

verbindungen versuchte A. Baeyer das Problem zu lösen, warum bei dem Übergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle Wärme frei wird. Es ergab sich ein einfacher Zusammenhang zwischen der von der freiwerdenden Wärme verursachten Explosivität der Acetylenverbindungen und den Gesetzen der Ringschliessung.

Der Hauptsatz der Baeyerschen Theorie lautet: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken an den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraëderecken verbinden, und welche miteinander den Winkel $109^0 28'$ machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Diese Anschauung lässt sich an ringförmigen Polymethylenkörpern, die aus Kekuleschen Kugelmodellen mit biegsamen Drähten aufgebaut sind, leicht prüfen. Zur Herstellung des einfachsten Methylenringes, des Aethylens $H_2C<>CH_2$ müssen unter der Voraussetzung, dass die beiden Axen eine gleiche Ablenkung erfahren, die letzteren soweit gebogen werden, dass sie parallel sind, d. h. jede Axe erfährt eine Ablenkung von $\frac{1}{2} \cdot 109^0 28'$ von ihrer Ruhelage. Beim Trimethylen, das man sich als gleichseitiges Dreieck (Fig. 4) vorstellen kann, beträgt die Ablenkung jeder Axe $\frac{1}{2}(109^0 28' - 60^0) = 24^0 44'$; beim Tetramethylen $\begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$ $\frac{1}{2}(109^0 28' - 90^0) = 9^0 44'$; beim Pentamethylen (Fig. 5) $\frac{1}{2}(109^0 28' - 108^0) = 0^0 44'$; beim Hexamethylen (Fig. 6) $\frac{1}{2}(109^0 28' - 120^0) = -5^0 16'$, d. h., die Atome müssen um etwas über 5^0 auseinander gebogen werden.

„Das Dimethylen bildet in der That den lockersten Ring, welcher von Bromwassertoff, Brom und sogar von Jod gesprengt wird, das Trimethylen wird nur durch Bromwasserstoff, nicht aber durch Brom aufgelöst; Tetramethylen und Hexamethylen endlich sind nicht oder sehr schwer zu sprengen."

Auch die Eigentümlichkeit der dreifachen Bindung wird auf die gleiche Ursache, d. h. auf Änderung der Spannung zurückgeführt. Als Anhaltspunkte hierfür gelten die von

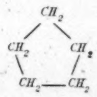


Fig. 5.

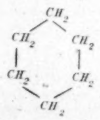


Fig. 6.

Thomsen für die Wärmetönungen berechneten Werte, welche bei der Sättigung der einzelnen Valenzen der Kohlenstoffatome im Aethan, Aethylen und Acetylen $CH \equiv CH$ auftreten:

Für die einfache Bindung	+ 14,807 Cal.
Für den Übergang der einfachen in die doppelte	+ 0,234 Cal.
Für den Übergang der doppelten in die dreifache	— 14,339 Cal.

Es ist ersichtlich, dass bei dem Übergange der einfachen in die doppelte Bindung eine geringe Vermehrung der Festigkeit stattfindet, während durch den Übergang der doppelten in die dreifache die Festigkeit so geschwächt wird, dass zur Lösung der dreifachen Bindung 0,7 Cal. ausreichen. Demnach entspricht die schwarze Kohle einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden in ihr möglichst viel einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsaxen vorkommen. Bei dem Übergang des Acetylenkohlenstoffs in gewöhnliche Kohle wird daher die in ersterem in Form von Spannung enthaltene Kraft frei werden, und entweder als

Wärme, oder als Bewegung in Erscheinung treten. Hierdurch wird die starke Explosionsfähigkeit der Polyacetylenverbindungen erklärt.

Die ringförmigen Methylenverbindungen, zumal das bereits erwähnte Hexamethylen besitzen für die Stereochemie ein besonderes Interesse, da die mehrfach substituierten Produkte desselben in isomeren Formen auftreten, welche nur durch Heranziehung räumlicher Betrachtungen erklärt werden können; so lassen sich die beiden Modifikationen der Hexahydroterephtalsäure $C_6H_{10}(CO_2H)_2$ (1 · 4) durch folgende Raumformeln wiedergeben (Fig. 7 u. 8):

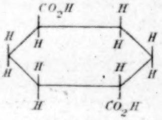


Fig. 7.

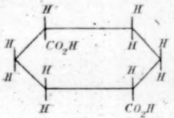


Fig. 8.

In diesen Schematen bilden die paarweis mit Kohlenstoff oder Atomen des Kerns verbundenen 12 Gruppen die Ecken eines hexagonalen Prismas, dessen Kanten durch die vertikalen Linien angedeutet sind; in den Ecken befinden sich die Kohlenstoffatome des Hexamethylenringes. Derivate dieses Kohlenwasserstoffs, wie die Chinasäure und der Inosit sind auch in aktiven Formen erhalten worden und enthalten somit asymmetrische Kohlenstoffatome.

Die bisher geschilderten stereochemischen Theorien beschäftigen sich nur mit einem Element, dem **Kohlenstoff**: dieser hat auch in der That eine Fülle von Beobachtungsmaterial geliefert. Der **Stickstoff** hingegen, der ebenfalls in organischen Verbindungen eine so wichtige Rolle spielt, ist seinem sterischen Verhalten nach viel weniger erforscht worden.

Nur der **dreiwertige** Stickstoff hat zu einer ähnlichen Hypothese Veranlassung gegeben, wie in der Reihe der ungesättigten Kohlenstoffderivate. Einen Anhaltspunkt hierzu bot die Isomerie der Oxime

$$\begin{array}{c} y \\ | \\ C = NOH, \\ | \\ x \end{array}$$

welche schon bei Monocarbonylverbindungen in zwei Formen auftreten können. Zur Erklärung dieser Stereoisomerie wird die Voraussetzung gemacht, dass die Valenzen des dreiwertigen Stickstoffatoms nicht unter allen Umständen mit dem Stickstoff selbst in einer Ebene liegen.

Hieraus leiten **Hantzsch** und **Werner** folgende Hypothese ab: „Die drei Valenzen des Stickstoffatoms sind bei gewissen Verbindungen nach den Ecken eines (jedenfalls nicht regulären) Tetraëders gerichtet, dessen vierte Ecke vom Stickstoffatom selbst eingenommen wird.“ Vergleicht man daher die Typen $(xy)\,C = C(H)\,x$ und $(xy)\,C = Nz$, so ergeben sich analoge Isomeriefälle, wie bei der Fumar- und Maleïnsäure:

$$\begin{array}{ccc} x - C - y & & x - C - y \\ \| & \text{entspricht} & \| \\ H - C - Z & & N - Z; \\ x - C - y & & x - C - y \\ \| & \text{entspricht} & \| \\ Z - C - H & & Z - N. \end{array}$$

Auch auf die Doppelbindung zwischen Stickstoff und Stickstoff scheint diese Hypothese übertragbar:

$$\begin{array}{ccc} N - x & & Nx \\ \| & \text{und} & \| \\ Ny \cdot & & y \cdot N. \end{array}$$

Die Oxim-Isomerie tritt nur dann auf, wenn x und y verschiedene Radikale sind; symmetrische Dioxime weisen bereits 3 Stereomere auf.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei dem fünfwertigen Stickstoff: zahlreiche Versuche, denselben in die formell mögliche Analogie mit dem asymmetrischen Kohlenstoff zu bringen, sind namentlich hinsichtlich der erwarteten Aktivität lange Zeit resultatlos oder sehr fraglich geblieben. Die von **Le Bel** zuerst behauptete Rotationsfähigkeit des Isobutylpropylaethylmethylammoniumchlorids verlor sich und konnte auch später durch andere Forscher nicht beobachtet[1]) werden. Neuerdings sind nun asymmetrische quaternäre Ammoniumsalze[2]) dargestellt worden, deren Radikale so gross sind, dass ein Platzwechsel sehr erschwert wird.

Unter Berücksichtigung der Thatsache, dass derartige Körper mehr oder weniger labile Additionsprodukte darstellen, die hydrolytisch in Verbindungen des **dreiwertigen** Stickstoffes zerfallen, gelang es in letzter Zeit eine Methode[3])

---

1) In neuester Zeit (Oktob. 1899) hat **Le Bel** der Akademie eine Studie „Sur la stéreochemie de l'azote“ eingereicht, in welcher er seine früheren Angaben aufrecht erhält. Der aktive Körper ist jedoch nicht in Substanz isoliert worden, auch fehlen zahlenmässige Angaben über den beobachteten Drehungswinkel und sonstige physikalische und chemische Eigenschaften. Die Vermutung, dass das rohe asymmetrische Salz ein **giftiges** Isomeres enthält, ist nicht experimentell gestützt und steht im Widerspruch mit den Erfahrungen über die pharmakologischen Eigenschaften der Ammoniumsalze, welche keine ausgesprochen antiseptische Wirkung besitzen. (**Kobert.**)

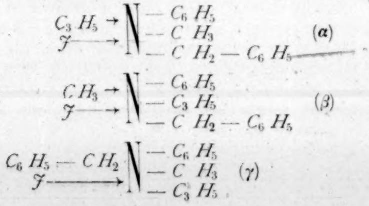
2) Vgl. **Wedekind**, Zur Stereochemie des fünfwertigen Stickstoffes. Leipzig, **Veit & Co.**, 1899, S. 31 ff.

3) W. J. **Pope** und **Peachey**, Proc. Chem. Soc. 213.

aufzufinden, welche die **Aktivierung** hochmolekularer Ammoniumbasen (s. u. Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxyd) ermöglicht.

Durch die Isolierung der optischen Antipoden von Salzen der genannten Base ist die oft umstrittene Frage nach der Aktivität des asymmetrischen Stickstoffes principiell im **bejahenden** Sinne beantwortet[1]); es erübrigt jetzt noch die Untersuchung der Grenzen der Aktivität, d. h. ob letztere nur bei genügender Raumerfüllung, oder schon bei asymmetrischen Verbindungen von geringerer Raumgrösse, bezw. bei ringförmigen Ammoniumsalzen auftritt.

Ferner können Ammoniumsalze mit **einem** asymmetrischen Stickstoff unter bestimmten Vorbedingungen in 2 **inaktiven**, stereoisomeren Formen erhalten werden, wenn nämlich die 4 unter sich verschiedenen Kohlenstoffradikale so gross gewählt werden, dass sie den Raum um das fünfwertige Stickstoffatom vollständig erfüllen. Dann findet unter den Radikalen keiner oder doch nur ein teilweiser Platzwechsel statt und auf verschiedenen Wegen hergestellte gleichartige Kombinationen erscheinen als selbstständige Raumisomere. Eingehend studiert wurden bisher die isomeren Salze des Phenylmethylallylbenzylammoniumhydroxyds,[2]) z. B.:



Von diesen Kombinationen sind α und β in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeit und Krystallform verschieden, während α und γ identisch sind.

Verringert man ein Radikal, indem z. B. $CH_2 \cdot C_6H_5$ durch C_2H_5 ersetzt wird, so verschwindet auch diese Stereoisomerie, da die Atomgruppen wieder Raum zum Platzwechsel haben.

Denkt man sich die 5 Valenzen des pentavalenten Stickstoffes nach den Ecken einer vierseitigen Pyramide gerichtet, so nimmt eine Valenz (siehe Figur 9) eine besondere Richtung ein, da dieselbe in Ammoniumverbindungen nur durch Halogen oder Hydroxyl besetzt werden kann; das Halogen befindet sich daher an der Spitze der Pyramide. Führt man in die anderen Ecken die 4 oben angegebenen Radikale, in der gegebenen Reihenfolge ein, so ist leicht ersichtlich, dass α von β sich dadurch unterscheidet, dass der Austausch zweier Radikale in der Diametrale erfolgt ist, während der Stellungswechsel bei α und γ an benachbarten Punkten stattgefunden hat. Die Stereoisomerie der beiden Salze wäre demgemäss als eine „diametrale" zu bezeichnen, da ein Platzwechsel nicht in diametraler, sondern nur in benachbarter Position, d. h. auf dem räumlich kürzeren Wege stattgefunden hat.

Die Pyramide soll den stabilen Ammoniumtypus des fünfwertigen Stickstoffs versinnbildlichen; es giebt aber gewisse Verbindungen desselben, in welchen **zwei** Valenzen eine unter sich gleichwertige, von den drei übrigen aber verschiedene Richtung beanspruchen; diese labile Form wird nur dann gebildet, wenn jede Möglichkeit zur Einnahme der normalen Konfiguration ausgeschlossen ist und kann räumlich durch ein Doppeltetraëder dargestellt werden, dessen

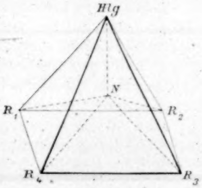


Fig. 9.

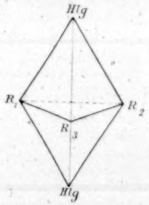


Fig. 10.

beide Spitzen beispielsweise durch zwei Halogenatome eingenommen werden, während die drei Ecken der Basis durch 3 Alkoholradikale besetzt sind (siehe Figur 10). Der Übergang des Doppeltetraëders in die stabile Form der Pyramide lässt sich ebenfalls zwanglos darstellen. Letztere — als Modell[1]) gearbeitet — erklärt auch in plausibler Weise die Stereoisomerie der Oxime und Hydrazone.

Die hier kurz skizzierten Hauptthatsachen der Stereochemie sind in den letzten Jahren insofern auf eine breitere Grundlage gestellt, als man sich daran gewöhnt hat, den Verlauf allgemeiner Reaktionen nach räumlichen Verhältnissen zu betrachten; das Ausbleiben einer solchen erscheint nicht mehr als ein blinder Zufall, sondern als die Folge der Kollisionen von gewissen Atomgruppen, der sog. sterischen Hinderung. Auf dem Gebiete der Esterbildung aromatischer Säuren (**Viktor Meyer**) und der Verkettungsprodukte halogenhaltiger Körper (**C. A. Bischoff**) sind die hierher gehörenden

1) Auch die Lösung des Problems, ob der vierwertige, asymmetrische **Schwefel** rotationsfähig ist oder nicht, steht auf Grund der erwähnten Methode in Aussicht.

2) cf. Fussnote 2) auf voriger Spalte.

1) **Wedekind**, l. c. S. 124.

Erscheinungen bisher am eingehendsten studiert worden: die Reaktionsfähigkeit eines Substituenten wird nicht allein durch die Natur desselben, sondern auch durch den Bau und die räumliche Grösse der benachbarten Atomgruppen bestimmt.

Das bisher zusammengetragene Beobachtungsmaterial gestattet schon jetzt in manchen Fällen die Grenzen gewisser Reaktionen vorauszusagen; die Reagentien, welche nicht oder nur teilweise den normalen Prozess erleiden, werden in bestimmten Mengenverhältnissen wiedergewonnen oder erscheinen in einem anormalen „Ausweichprodukt" wieder, das räumlich begünstigt ist. Einige Radikale üben einen besonders merklichen Einfluss aus; zu diesen gehört die Nitrogruppe (NO_2) in der Ortho-Stellung eines Benzolkernes, welche u. a. imstande ist, einen sonst glatt verlaufenden Ringschluss fast völlig zu verhindern. Die Ursache dieser Depression ist nicht das Gewicht der Massen, sondern Schwingungsart und Konfiguration der Atomgruppen. Dass man den dynamischen Charakter der letzteren unter günstigen Bedingungen relativ messen kann, geht aus den Beispielen einer kürzlich über diesen Gegenstand erschienenen Monographie[1]) hervor.

Demnach werden nur solche Gebilde in bemerkenswerten Mengen erzeugt, welche räumlich möglich und begünstigt sind. Ähnlich, wie in der belebten Welt nur die begünstigten Rassen oder Individuen im Kampf ums Dasein erhalten werden, kommen bei chemischen Vorgängen nur diejenigen Systeme im „Kampf um den Platz" zustande, welche räumlich bevorzugt sind.

So eröffnet sich die Aussicht, dass die stereochemische Theorie und Praxis im Verein mit den Methoden der physikalischen Chemie uns über den Bau[2]) und den Bewegungszustand der Atomgruppen immer mehr Aufklärung verschaffen wird, zumal man in letzter Zeit beginnt, auch anorganische[3]) Systeme unter räumlichen Gesichtspunkten zu betrachten.

1) M. Scholtz, „Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen". Stuttgart 1899.

2) Vgl. die Spekulationen Vaubels in den „Stereochemischen Forschungen". Heft 1 und 2.

3) Vgl. A. Werner, Chemiker-Zeitung 1899, No. 80. Stereoisomerie der Kobaltammoniake.

REFERATE.

Instrumentenkunde.
Besorgt von Privatdocent Dr. W. Kaufmann.

Neue optische Instrumente der Firma Carl Zeiss. (Katalog 1899. 2. Ausgabe.)

I) Refraktometer mit veränderlichem brechenden Winkel.

Das Instrument, dessen Hauptteil in Fig. 1 abgebildet ist, dient zur Untersuchung von Flüssigkeiten von beliebig hohem Brechungsindex. Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in einem flachen Troge, dessen Boden aus einer planparallelen Glasplatte B besteht. In die Flüssigkeit taucht das untere Ende des an dem Objektive eines Fernrohres befestigten Glaskörpers G, so dass durch die Endfläche von G und die Platte B ein Flüssigkeitsprisma gebildet wird, dessen brechender Winkel durch Drehen des Fernrohres um eine in der Endfläche von G gelegene Achse verändert werden kann. Wird die Platte B unter streifender Incidenz von unten beleuchtet, so

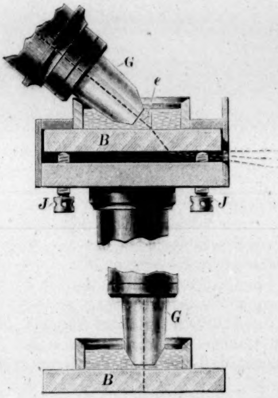


Fig 1.

kann man stets die Fernrohrachse in die Richtung der die Flüssigkeit durchsetzenden Grenz-

strahlen bringen und aus dem Betrage der Drehung den Brechungsexponent der Flüssigkeit bestimmen.

Eine Gesamtansicht des Instrumentes giebt Fig. 2.

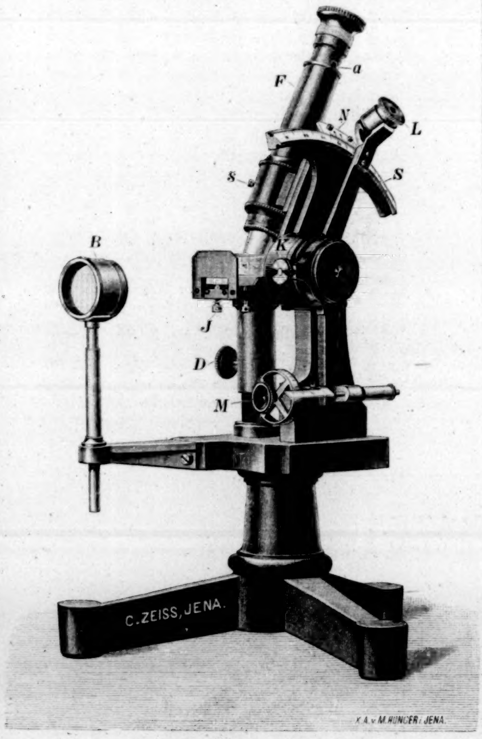


Fig. 2.

II) Eintauchrefraktometer

für die Untersuchung von Flüssigkeiten mit niedrigem Brechungsindex ($n = 1{,}325$ bis $1{,}367$), z. B. wässeriger Lösungen.

Das Instrument dient namentlich zur raschen und bequemen Untersuchung solcher Flüssigkeiten, von denen grössere Mengen zur Verfügung stehen; es wird in dieselben einfach eingetaucht und die Lage der Grenzstrahlen an einer Okularskala abgelesen. Die innere Einrichtung ist aus Fig. 3 zu ersehen, die wohl weiter keiner Erläuterung bedarf. Das mittels eines Ringes R um die Fernrohrachse drehbare

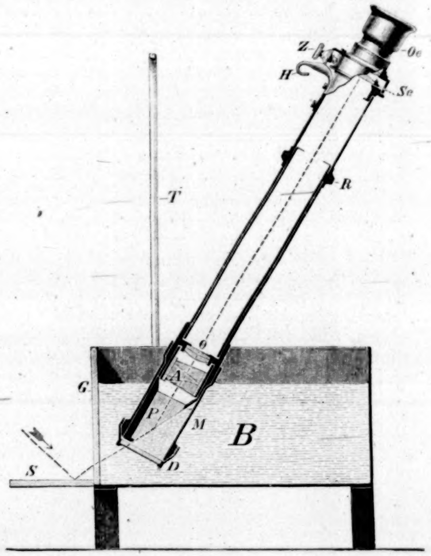


Fig. 3.

Amiciprisma A dient zur Aufhebung der Dispersion. Um auch kleine Flüssigkeitsmengen untersuchen zu können, kann dem Instrument noch ein kleines Hilfsprisma beigegeben werden.

W. Kaufmann.

Personalien.

Der Stadt-Bauinspektor Karl Friedmann in Mainz ist zum Professor an der technischen Hochschule in Braunschweig ernannt worden.

Professor W. Hittorf wurde zum Ehrenmitglied der „Deutschen Chemischen Gesellschaft" ernannt.

Professor R. M. Friese von der technischen Hochschule in München erhielt vom Verein deutscher Ingenieure die Aufforderung, die Berichterstattung über das Gebiet der Elektrotechnik auf der Pariser Weltausstellung zu übernehmen.

Der Privatdocent Dr. Max Bamberger an der technischen Hochschule in Wien ist zum a. o. Professor der Encyklopädie, Chemie und Agrikulturchemie an dieser Hochschule ernannt worden.

Für die Redaktion verantwortlich Dr. H. Th. Simon in Göttingen. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.